

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code:A

(11) Publication No.1020020004065 (43) Publication Date. 20020116

(21) Application No.1020000037394 (22) Application Date. 20000630

(51) IPC Code:

C08F212/08

(71) Applicant:

SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.

(72) Inventor:

KIM, HYE GYEONG

(30) Priority:

(54) Title of Invention

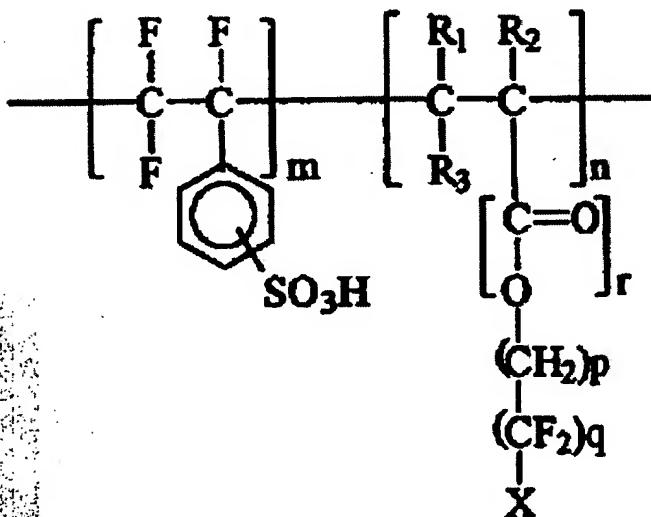
PARTIALLY FLUORINATED COPOLYMERS BASED ON TRIFLUOROSTYRENE AND  
SUBSTITUTED VINYL COMPOUND AND ION-CONDUCTIVE POLYMER MEMBRANE  
FORMED FROM THE SAME

Representative drawing

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are partially fluorinated copolymers based on trifluorostyrene and substituted vinyl compounds and an ion-conductive polymer membrane formed from the copolymers and a fuel cell containing the membrane.

CONSTITUTION: The partially fluorinated copolymer represented by the formula 1 contains a trifluorostyrene repeat unit and a substituted vinyl compound repeat unit, wherein the polymer has a weight average molecular weight of 30000-50000. In the formula, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub> are each F, H, or CH<sub>3</sub>, X is hydroxy or trifluoromethyl, m is an integer of more than 0, and n, p, q, and r are each an integer of more than 0. And the ion-conductive polymer membrane



contains the partially fluorinated copolymers.

© KIPO 2002

If display of image is failed, press (F5)

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7  
C08B 21/08

(11) 공개번호 제2002-0004065  
(43) 공개일자 2002년01월16일

(21) 출원번호 10-2000-0037394  
(22) 출원일자 2000년06월30일

(71) 출원인  
삼성전자 주식회사  
운중용  
경기 수원시 팔달구 매탄3동 416

(72) 발명자  
김혜경  
경기도 용인시 기흥읍 농서리 산 14-1

(74) 대리인  
이영필  
조혁근  
이해영

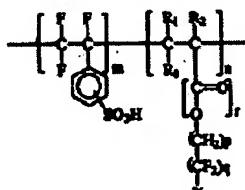
성남시 분당구 분당

(54) 트리플루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물을 기초로 한 부분불소화된 공중합체 및 이로부터 형성된 이은 전도성 고분자막

요약

본 발명은 트리플루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물을 기초로 한 부분불소화된 공중합체, 이를 포함하는 이은 전도성 고분자막 및 이은 전도성 고분자막을 구비하는 연료전지를 제공한다. 상기 부분불소화된 공중합체는 화학식 1로 표시된다.

화학식 1



상기식 중,  $R_1$ ,  $R_2$ , 및  $R_3$ 은 서로에 관계없이 F, H 또는  $CH_3$ ,이고, X는 하이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고, m은 0보다 큰 정수이고, n과 p와 q와 r은 각각 0 이상의 정수이다. 화학식 1의 공중합체는 트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하고 있고, 상기 반복단위들 중 일부에 가교결합이 형성되기도 한다. 상기 공중합체는 기계적 물성이 우수하며, 특히 그 일부에 가교결합이 형성된 공중합체는 스텔링 정도를 종래의 경우에 비하여 줄일 수 있으며 연료의 크로스-오버를 줄일 수 있는 잇점이 있다. 따라서 이 이온 전도성 고분자막을 이용하면 연료전지의 효율을 향상시킬 수 있게 된다.

도면  
도 2

영어식

도면의 간단한 설명

도 1은 종래기술에 따른 수소 이온 교환막 연료전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 합성에 1에 따라 제조된 이온 전도성 고분자막의 온도에 따른 이온 전도도 변화를 나타낸 그래프이고,

도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 직접메탄을 연료전지에 있어서, 전류밀도에 따른 셀 포텐셜 변화를 나타낸 그래프이다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

11...수소 이온 교환막 12, 13...축매장

14, 15...지지층 16...침전체

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 트리플루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물을 기초로 한 부분불소화된 공중합체와 이로부터 형성된 이온 전도성 고분자막에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하여 부분적으로 불소화된 공중합체와 이 공중합체로 이루어져 기계적 물성이 우수하고, 물의 흡수로 인한 스텔링 정도를 줄일 수 있는 이온 전도성 고분자막과 이 이온 전도성 고분자막을 갖고 있는 연료전지에 관한 것이다.

최근 유대용 전자기기 및 무선통신기기의 발달과, 연료전지를 이용한 고성능 연료전지의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이와 같이 연료전지의 효율을 향상시키기 위해서는 높은 이온 전도성과 더불어 연료 특히 메탄의 크로스-오버(cross-over)를 줄일 수 있는 고분자막이 절대적으로 필요하다.

연료전지는 연료 가스와 산화제 가스를 전기화학적으로 반응시켜 생기는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 새로 등장한 전자기기로 이는 고온(500 내지 700°C)에서 작동하는 용융탄산염 전해질형 연료전지, 200°C 근방에서 작동하는 암모니아전해질형 연료전지, 상온 내지 약 100°C 이하에서 작동하는 알칼리 전해질형 연료전지, 고분자 전해질형 연료전지 등이 있다.

상기 고분자 전해질형 연료전지로는 수소 가스를 연료로 사용하는 수소 이온 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane)

membrane Fuel Cell: PEMFC)과 액상의 메탄올을 직접 연료로 애노드에 공급하여 사용하는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) 등이 있다. 고분자 전해질형 연료전지는 화석 에너지를 대체할 수 있는 미래의 청정 에너지원으로서, 출력밀도 및 에너지 전환효율이 높다. 또한, 상온에서 작동가능하고 소형화 및 밀폐화가 가능하므로 휴대용 차동차, 가정용 발전시스템, 이동통신장비, 의료기기, 군사용 장비, 우주사업용 장비 등의 분야에 폭넓게 사용가능하다.

PEMFC는 수소와 산소의 전기화학적 반응으로부터 직류의 전기를 생산해내는 전력생성 시스템으로서, 이러한 셀의 기본구조는 도 1에 도시된 바와 같다.

도 1을 참조하면, 연료전지는 애노드와 케소드사이에 수소 이온 교환막(11)이 개재되어 있는 구조를 갖고 있다.

상기 수소 이온 교환막(11)은 두께가 50 내지 200  $\mu$ m이며 고체 고분자 전해질로 되어 있고, 애노드와 케소드는 각각 반응기체의 공급을 위한 지지층(14), (15)과 반응기체의 산화/환원반응이 일어나는 측매층(12), (13)으로 되어 있는 가스 확산 전극(이하, 케소드와 애노드를 통칭하여 가스 확산 전극"이라고 함)으로 이루어져 있다. 도 1에서 참고번호(10)는 그림전체를 나타낸다.

상술한 바와 같은 구조를 갖는 PEMFC는 반응기체인 수소가 공급되면서 애노드에서는 산화반응이 일어나 수소 분자가 수소이온과 전자로 전환된다. 이 때 수소 이온은 수소이온교환막(11)을 거쳐 케소드로 전달된다.

케소드에서는 환원반응이 일어나 산소 분자가 전자를 받아 산소 이온으로 전환되며, 산소 이온은 애노드로부터의 수소이온과 반응하여 물분자로 전환된다. 도 1에 도시되어 있는 바와 같이, PEMFC의 가스 확산 전극에서 측매층(12), (13)은 지지층(14), (15) 상부에 각각 형성되어 있다. 이 때 지지층(14), (15)은 탄소천 또는 탄소중이로 이루어져 있고 반응기체와 수소이온교환막(11)에 전달되는 물 및 반응 결과 생성된 물이 통과하기 쉽도록 표면처리되어 있다.

한편, 케소드에서는 환원반응이 일어나 산소 분자가 전자를 받아 산소 이온으로 전환되며, 산소 이온은 애노드로부터의 수소이온과 반응하여 물분자로 전환된다. 도 1에 도시되어 있는 바와 같이, PEMFC의 가스 확산 전극에서 측매층(12), (13)은 지지층(14), (15) 상부에 각각 형성되어 있다. 이 때 지지층(14), (15)은 탄소천 또는 탄소중이로 이루어져 있고 반응기체와 수소이온교환막(11)에 전달되는 물 및 반응 결과 생성된 물이 통과하기 쉽도록 표면처리되어 있다.

상술한 연료전지에서는 애노드와 케소드 사이에 개재되는 수소 이온 교환막으로서 이온 전도성 고분자막을 사용하는 것이 통상적이다. 이 고분자막은 연료전지의 전해질로서 애노드에서 생성된 수소 이온을 케소드쪽으로 전달하는 역할을 수행할 뿐만 아니라 애노드와 케소드의 연료가 서로 혼합되는 것을 방지하는 역할을 한다. 이와 더불어 상기 고분자막은 솔포닐기(sulfonyl group)를 갖는 고분자 전해질로 이루어지며, 이는 물을 함유하고 있고 이 물을 매개체로 하여 고분자 전해질을 구성하는 고분자의 체인에 있는 슬픈산기가 해리되어 솔포닐기를 생성함으로써 이온전도성을 띠게 된다.

이온 전도성 고분자막은 그 자체의 이온전도도가 높아야 할 뿐만 아니라 전기화학적인 안전성과 거嬖어 맴브레인 기계적 물성 및 작동온도에서의 열적 안정성 및 저항을 줄이기 위한 박막으로서 제조가능성 등이 고려되어야 한다. 제조단가가 저렴해야 하며 액체를 함유할 때의 스웰링에 의한 영향이 작아야 한다.

이온 전도성 고분자막으로는 폴리테트라플루오로에틸렌 맥본에 솔포닐기가 축소를 이루고 있는 고분자막이 가장 널리 사용된다. 그런데 이 고분자막은 제조단가가 비싸고 제조상의 어려움으로 인하여 실용성이 낮은 편이다. 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 부분적으로 불소화된 폴리머인 폴리트리플루오로스티렌로 된 이온 전도성 고분자막이 제작되었다(미국 특허 제5,422,411호, 제5,498,639호, 제5,602,185호, 제5,684,192호, 제5,773,480호 및 제5,834,523호). 그런데 이러한 이온 전도성 고분자막은 너무 부서지기 쉬워서 설계적으로 사용하기가 힘들다. 이러한 문제를 해결하여 고분자막의 강도를 증가시키기 위하여 트리플루오로스티렌화 이와 중합가능한 모노머(예를 들어, 솔

체의 길이가 길고 불소를 함유하고 있는 모노머인 엠파데카풀루오로 대신 아크릴레이트, 헬타 데카풀루오로데센, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 하이드록시부틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트)로 이루어진 공중합체를 이용하여 그 기계적 물성을 개선하고자 하였다.

이온 전도성 고분자막을 연료전지에 사용하는 경우, 고분자막이 물을 흡수함으로써 수소 이온의 전도를 가능하게 하는 시스템으로 구성되어 있다. 이 때 고분자막이 물을 흡수하게 되면 스웨팅이 일어나며 막의 두께 및 면적이 변화되게 된다. 그런데 물의 흡수로 스웨팅 정도가 큰 경우에는 건조상태와 완전히 흡습된 상태가 달라짐으로 인하여 제조상의 어려움이 발생된다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결할 수 있는 트리풀루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물을 기반으로 한 공중합체를 제공하는 것이다.

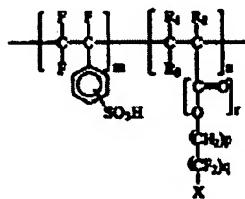
본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 공중합체로 이루어져 물을 흡수하더라도 스웨팅 정도가 줄어들 뿐만 아니라 기계적 물성이 우수한 이온 전도성 고분자막을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 이온 전도성 고분자막을 구비함으로써 효율이 향상된 연료전지를 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기 첫 번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 트리풀루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체를 제공한다.

#### <화학식 1>



상기 첫 번째 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 R<sub>3</sub>은 서로에 관계없이 F, H 또는 CH<sub>3</sub>이고,

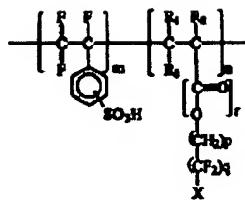
상기 R<sub>4</sub> 또는 트리풀루오로메틸기이고,

상기 R<sub>5</sub>보다 큰 정수이고,

상기 R<sub>6</sub>와 R<sub>7</sub>은 각각 0 이상의 정수이다.

본 발명의 두 번째 기술적 과제는 트리풀루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체를 포함하는 이온 전도성 고분자막에 의하여 이루어진다.

#### <화학식 1>



상기식 중,  $R_1$ ,  $R_2$ , 및  $R_3$ 은 서로에 관계없이 F, H 또는  $CH_3$ 이고,

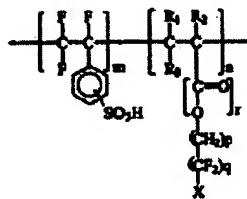
X는 하이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고,

m은 0보다 큰 정수이고,

n과 p와 q와 r은 각각 0 이상의 정수이다.

본 발명의 세번째 기술적 과제는 트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체를 포함하는 이온 전도성 고분자막을 갖는 것을 특징으로 하는 연료전지에 의하여 이루어진다.

< 화학식 1 >



상기식 중,  $R_1$ ,  $R_2$ , 및  $R_3$ 은 서로에 관계없이 F, H 또는  $CH_3$ 이고,

X는 하이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고,

m은 0보다 큰 정수이고,

n과 p와 q와 r은 각각 0 이상의 정수이다.

마침내 하기는 상기 화학식 1의 부분불소화된 공중합체에서, m은 1 내지 50의 정수이고, n은 0, 1 내지 50의 수이고, p는 0, 1 내지 12의 정수이고, q는 0, 1 내지 12의 정수이다. 그리고 상기 화학식 1의 부분불소화된 공중합체의 중량 평균분자량은 3만 내지 50만인 것이 바람직하다. 만약 화학식 1의 부분불소화된 공중합체의 중량평균분자량이 3만 미만인 경우에는 폴리모노머로 만들기가 어렵고 50만을 초과하는 경우에는 유기용액에 대한 용해도가 저하되므로 바람직하지 않다.

마지막에 따른 화학식 1의 부분불소화된 공중합체는 트리플루오로스티렌 모노머와 치환된 비닐 화합물 모노머를 중합하여 얻은 것이다. 여기에서, 트리플루오로스티렌 모노머의 구체적인 예로는 a,  $\beta$ ,  $\beta$ -트리플루오로스티렌이 있고, 헬타데카풀루오로 대실 메타아크릴레이트(heptadecafluoro decyl methacrylate), 헬타데카풀루오로 대실 아크릴레이트(heptadecafluoro decene), 헬타데카풀루오로 대실 아크릴레이트 등이 있다.

상기 트리플루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물 모노머간의 중합반응에 대하여 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

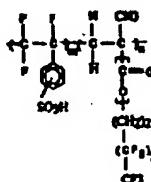
상기 중합 방법으로는 에멀션 중합방법을 사용하며, 중합반응시 중합 촉매를 부가하기도 한다. 이 때 중합촉매로는 카보산칼륨(potassium persulfate) 등을 이용한다.

중합반응이 완결되면 에멀션화제를 제거한 다음, 물로로슬픈산을 이용하여 슬픈화반응을 행한다. 이 때 슬픈화정도는 사용하는 시약의 양을 조절하여 가능하다. 그리고 에멀션화제로는 도데실아민 하이드로클로라이드, 소듐 스테아레이트(sodium stearate) (soap) 등을 사용한다.

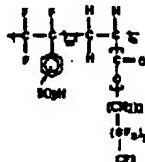
슬픈화반응이 완결된 코폴리머는 이를 포함한 용액을 캐스팅하거나 핫 프레스 방법에 따라 원하는 두께의 액으로 제조 하면 연료전지의 전해질 즉, 이온 전도성 고분자막을 얻을 수 있다.

상기 화학식 1의 공중합체는, 특히 화학식 2 내지 5의 화합물인 것이 바람직하다.

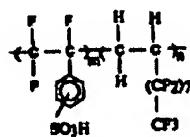
<화학식 2>



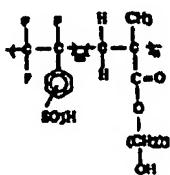
<화학식 3>



<화학식 4>



<화학식 5>

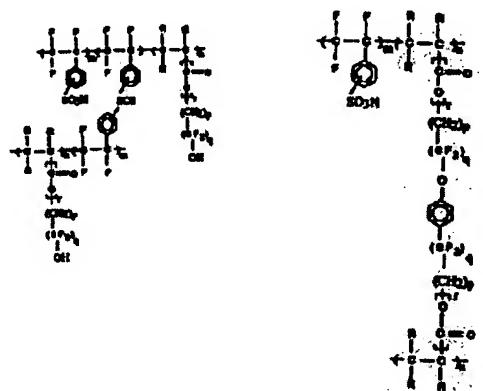


상기식 중,  $m$ 은 0보다 큰 정수이고,  $n$ 은 0 이상의 정수이다.

상기화학식 1의 공중합체는 1분자속에 불포화기를 2개 이상 가진 다관능성 모노머인 가교성 모노머를 이용하여 그 일부에 가교결합을 형성할 수 있다. 이러한 가교결합 형성반응은 화학식 1의 공중합체에 가교성 모노머를 부가하여 얻은 혼합물을 캐스팅하거나 핫프레스하여 고분자막을 형성하는 과정에서 일어난다.

상기 가교성 모노머로는 디비닐benzen, 디알릴 에테르, 트리알릴 에테르, 디글리시딜 에테르 및 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 등이 이루어진 군으로부터 선택된 하나이다. 이와 같이 가교성 모노머를 이용하여 공중합체의 일부에 가교결합을 형성하면 전기전도도는 약간 저하되지만, 전조때 부피와 젖었을 때의 부피 차이가 작아져 스웰링정도가 줄어드는 잇점이 있다.

하기 구조식의 화합물들은 가교성 모노머로서 디비닐benzen을 사용하는 경우 얻어지는 것들이다.



상기식 중,  $m$ 은 0보다 큰 정수이고,  $n$ 과  $p$ 와  $r$ 은 0 이상의 정수이다.

한편, 본 발명에 따른 연료전지는 화학식 1의 공중합체로 된 이온전도성 고분자막의 양면에 측매층을 형성한 다음, 이를 전극 치지층과 본딩처리하여 멤브레인 & 전극 어셈블리(MEA)를 제조한다. 이와 같이 완성된 MEA의 양면에 질전제판, 강화판으로써 제조가능하다.

이하, 본 발명을 하기 합성에 및 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

#### 제1 실시예

미카나컬 스터러(mechanical stirrer)가 장착된 4구 반용 플라스크에 a, B, B-트리플루오로스티렌 80g과 헵타데카노이드 15g, 탈이온수 600mL와 도데실아민 하이드록로라이드 9.5g을 부가하여 이를 혼합하였다. 이 때 반용 플라스크 내부는 질소 분위기로 유지하였다. 반용 플라스크 내부에 질소 가스 퍼지를 30분정도 실시한 후, 반용 혼합물의 온도를  $55\pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

이후, 상기 반용 혼합물에 과황산칼륨 0.35g을 탈이온수 5g에 용해한 용액을 주사기를 통하여 주입하였다. 이어서, 반용 혼합물의 온도를  $55\pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 72시간동안 반용을 실시하였다.

그후, 반용 혼합물에 염화나트륨 30g을 첨가하고, 이를 진공조건하에서 여과하여 공중합체 분말을 얻었다. 얻어진 공중합체 분말을 탈이온수로 세척한 다음, 찬 메탄올로 다시 세척하였다. 세척이 완료된 분말을 상온에서 하루동안 건조시킨 다음, 상온의 진공 오븐에서 5 내지 6시간동안 건조시켰다.

상기 과정에 따라 얻은 공중합체 4.78g을 클로로포름 300㎖에 완전히 용해시킨 다음, 물로로슬픈산 2cc를 주사기를 통하여 부가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 65℃에서 3시간동안 반응시킨 다음, 반응 혼합물을 상온까지 식혔다. 그 후, 반응 혼합물로부터 용매를 데칸트하여 제거한 다음, 여기에 메탄올을 침가하였다. 이어서, 상기 결과물로부터 용매를 침가하여 화학식 2의 슬픈화된 공중합체를 얻었다. 이 코폴리머에서, m은 9이고 n은 2이며, 중량평균분자량은 9500이었다.

### 합성 예 2

미케니컬 스터러(mechanical stirrer)가 장착된 4구 반응 플라스크에 a, β, β-트리플루오로스티렌 50g과 텐타데카풀루오로데실 메타아크릴레이트 10g과 탈이온수 400㎖와 도데실아민 하이드로클로라이드 5.0g을 부가하여 이를 혼합하였다. 이 때 반응 플라스크 내부는 질소 분위기로 유지하였다. 반응 플라스크 내부에 질소 가스 퍼지를 30분정도 실시한 후 반응 혼합물의 온도를  $55\pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

이후, 상기 반응 혼합물에 파팡산칼륨 0.25g을 탈이온수 5g에 용해한 용액을 주사기를 통하여 주입하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를  $55\pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 72시간동안 반응을 실시하였다.

그 후, 반응 혼합물에 염화나트륨 25g을 침가하고, 이를 진공조건에서 여과하여 공중합체 분말을 얻었다. 얻어진 공중합체 분말을 탈이온수로 세척한 다음, 찬 메탄올로 다시 세척하였다. 세척이 완결된 분말을 상온에서 하루동안 건조하였다. 상온의 진공 오븐에서 5 내지 6시간동안 건조시켰다.

상기 과정에 따라 얻은 공중합체 6g을 클로로포름 300㎖에 용해한 다음, 여기에 물로로슬픈산 1.2cc를 주사기를 통하여 부가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 65℃에서 3시간동안 반응시켰다.

그 후, 반응 혼합물을 상온까지 식혀서 위의 용매를 데칸트하여 제거하였다. 그리고 나서 나머지 결과물에 메탄올을 침가하였다. 이 혼합물내에 존재하는 용매 성분을 감압 증발하여 제거하여 하기 화학식 3의 슬픈화된 공중합체를 얻었다. 이 코폴리머에서, m은 8이고 n은 2이며, 중량평균분자량은 80700이었다.

### 합성 예 3

미케니컬 스터러가 장착된 4구 플라스크에 a, β, β-트리플루오로스티렌 20g과 텐타데카풀루오로데센 5g과 탈이온수 400㎖와 도데실아민 하이드로클로라이드 2.9g을 부가하여 넣고, 이를 충분히 혼합하였다. 이 때 플라스크의 내부를 질소 가스 분위기로 만들었다.

상기 반응 플라스크 내부에 질소 가스를 30분동안 퍼지한 다음, 반응 혼합물의 온도를  $55\pm 1^\circ\text{C}$ 로 조절하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 일정하게 유지한 다음, 파팡산칼륨 0.2g을 탈이온수 5g에 용해한 용액을 주사기를 통하여 주입하였다. 이어서, 반응 혼합물을 72시간동안 반응시켰다.

반응이 완결되면, 반응 혼합물에 염화나트륨 25g을 침가한 다음, 이를 진공여과하여 분말을 얻었다. 얻은 분말을 탈이온수로 세척하고 나서 찬 메탄올로 세척하였다. 이후, 얻어진 결과물을 상온에서 하루동안 건조한 다음, 상온의 진공 오븐에서 5 내지 6시간동안 건조하였다.

상기 과정에 따라 얻은 공중합체 6g을 클로로포름 300㎖에 용해한 다음, 여기에 물로로슬픈산 1.2cc를 주사기를 통하여 부가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 65℃에서 3시간동안 반응시켰다.

그 후, 반응 혼합물을 상온까지 식혀서 위의 용매를 데칸트하여 제거하였다. 그리고 나서 나머지 결과물에 메탄올을 침가하였다. 이 혼합물내에 존재하는 용매 성분을 감압 증발하여 제거하여 하기 화학식 4의 슬픈화된 공중합체를 얻었다. 이 코폴리머에서, m은 13이고 n은 3이며, 중량평균분자량은 82500이었다.

## 합성 예 1

미케나킬 스터러가 장착된 4구 플라스크에  $\alpha, \beta, \beta$ -클리풀투오로스티렌 90g과 하이드록시프로필 메타크릴레이트 90g, 말이온수 500㎖와 도데실아민 하이드로클로라이드 11.8g을 부가하여 넣고, 이를 충분히 혼합하였다. 이 때 플라스크의 내부를 질소 가스 분위기로 만들었다.

상기 반응 플라스크 내부에 질소 가스를 30분동안 퍼지한 다음, 반응 혼합물의 온도를  $55 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 조절하였다.

이후 반응 혼합물의 온도를 일정하게 유지한 다음, 파황산 칼륨 0.445g을 말이온수 5g에 용해한 용액을 주사기를 통하여 주입하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를  $55 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 72시간동안 반응시켰다.

반응이 완결되면, 반응 혼합물을 염화나트륨 30g을 첨가한 다음, 이를 진공여과하여 분말을 얻었다. 얻은 분말을 말이온수로 세척하고 나서 칸 메탄올로 세척하였다. 이후, 얻어진 결과물을 상온에서 하루동안 건조한 다음, 상온의 진공 오븐에서 5 내지 6시간동안 건조하였다.

상기 과정에 따라 얻은 공중합체 8.5g을 물로로포름 500㎖에 용해한 다음, 여기에 물로로슬픈산 1.6cc를 주사기를 통하여 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을  $68^\circ\text{C}$ 에서 3시간동안 반응시켰다.

그 후 반응 혼합물을 상온까지 식혀서 위의 용매를 텐트하여 제거하였다. 그리고 나서 나머지 결과물에 메탄올을 첨가한 다음, 이 혼합물내에 존재하는 용매 성분을 감압 증발하여 제거하여 하기 화학식 5의 슬픈화된 공중합체를 얻었다. 이로풀리머에서, m은 15이고 n은 14이며, 중량평균분자량은 93000이었다.

상기 합성 예 1에 따라 제조된 이온 전도성 고분자막의 온도에 따른 이온 전도도 변화를 조사하여 도 2에 나타내었다.

도 2를 참조하면, 합성 예 1의 이온 전도성 고분자막이 연료전지의 수소-이온 전도성막으로서 요구되는  $0.1\text{S}/\text{cm}$  이상의 이온전도를 가진다는 것을 알 수 있었다.

## 실시 예 1

합성 예 1에 따라 얻은 슬픈화된 공중합체를  $100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 23Mton의 압력에서 5분간 프레스하여 이온 전도성 고분자막을 제조하였다.

상기 이온전도성 고분자막의 양면에 측면층을 형성한 다음, 이를 전극 지지층과 본딩처리하여 맴브레인 & 전극 어셈블리(MEA)를 제조하였다. 이와 같이 완성된 MEA의 양면에 침전체를 장착하여 수소이온교환막 연료전지(PEMFC)를 제조하였다.

## 실시 예 2

합성 예 1에 따라 얻어진 슬픈화된 공중합체 대신 합성 예 2에 따라 얻어진 슬픈화된 공중합체를 사용하는 절을 제외하고는 실시 예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 수소이온교환막 연료전지를 제조하였다.

## 실시 예 3

합성 예 1에 따라 얻은 슬픈화된 공중합체를  $100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 23Mton의 압력에서 5분간 프레스하여 이온 전도성 고분자막을 제조하였다.

상기 이온전도성 고분자막의 양면에 측면층을 형성한 다음, 이를 전극 지지층과 본딩처리하여 맴브레인 & 전극 어셈블리(MEA)를 제조하였다. 이와 같이 완성된 MEA의 양면에 침전체를 장착하여 직접메탄을 연료전지(DMFC)를 제조하였다.

상기 실시에 1 내지 2에 따라 제조된 연료전지의 효율을 조사하였다.

그 결과, 실시에 1 내지 2의 연료전지는 효율특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

한편 도 3은 실시에 3의 DMPC 전지에 있어서, 전류밀도에 따른 셀 포텐셜 변화를 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 본 발명의 실성에 1에 따라 제조된 공중합체로 된 이온전도성막을 채용하고 있는 DMPC의 효율 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 3. 양극의 효과

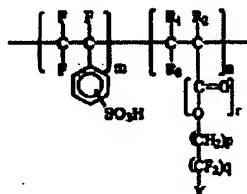
화학식 1의 공중합체는 트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하고 있고, 상기 반복단위들은 일부에 가교결합이 형성되기도 한다. 상기 공중합체는 저렴한 가격으로 이온 전도성 고분자막으로 제조가능하다. 이와 같이 얻어진 이온 전도성 고분자막은 기계적 물성이 우수하며, 특히 그 일부에 가교결합이 형성된 공중합체는 스트레칭도를 증대의 경우에 비하여 줄일 수 있으며 연료의 크로스-오버를 줄일 수 있는 잇점이 있다. 따라서 이 이온 전도성 고분자막을 이용하면 연료전지의 효율을 향상시킬 수 있게 된다.

#### 4. 구조의 범위

##### 4-1.

트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체:

##### <화학식 1>



상기식 중,  $R_1$ ,  $R_2$ , 및  $R_3$ 은 서로에 관계없이 F, H 또는  $CH_3$ 이고,

아이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고,

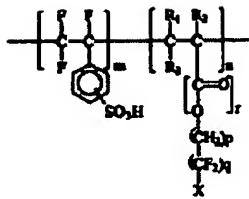
0보다 큰 정수이고,

과 10의  $q$ 와  $r$ 은 각각 0 이상의 정수이다.

##### 4-2.

트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체를 포함하는 이온 전도성 고분자막.

##### <화학식 1>



상기식 중,  $R_1$ ,  $R_2$ , 및  $R_3$ 은 서로에 관계없이 F, H 또는  $CH_3$ 이고,

$X$ 는 바이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고,

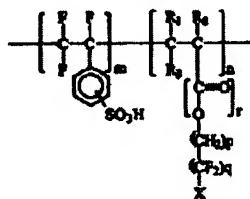
$m$ 은 0보다 큰 정수이고,

마지막  $p$ 와  $q$ 와  $r$ 은 각각 0 이상의 정수이다.

#### 청구항 3.

트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체를 포함하는 이은 전도성 고분자막을 갖는 것을 특징으로 하는 연료전지.

#### <화학식 1>



상기식 중,  $R_1$ ,  $R_2$ , 및  $R_3$ 은 서로에 관계없이 F, H 또는  $CH_3$ 이고,

$X$ 는 바이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고,

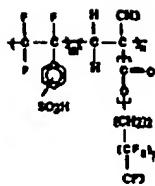
$m$ 은 0보다 큰 정수이고,

마지막  $p$ 와  $q$ 와  $r$ 은 각각 0 이상의 정수이다.

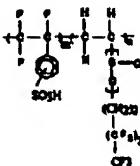
#### 청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1의 부분불소화된 공중합체가 화학식 2 내지 5의 화합물인 것을 특징으로 하는 공중합체, 이를 포함하는 이은 전도성 고분자 및 이를 구비한 연료전지.

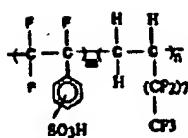
#### <화학식 2>



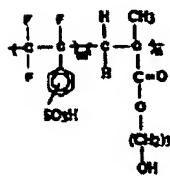
&lt;화학식 3&gt;



&lt;화학식 4&gt;



&lt;화학식 5&gt;



성분 6.

내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 1의 부분불소화된 공중합체에서, m은 1 내지 50의 정수이고, n은 0, 1 내지 50의 수이고, p는 0, 1 내지 12의 정수이고, q는 0, 1 내지 12의 정수인 것을 특징으로 하는 공중합체. 이를 포함하는 이온 전도성 고분자 및 이를 구비한 연료전지.

성분 6.

내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 1의 부분불소화된 공중합체의 중량평균분자량은 3만 내지 50만인 것을 특징으로 하는 공중합체. 이를 포함하는 이온 전도성 고분자 및 이를 구비한 연료전지.

성분 7.

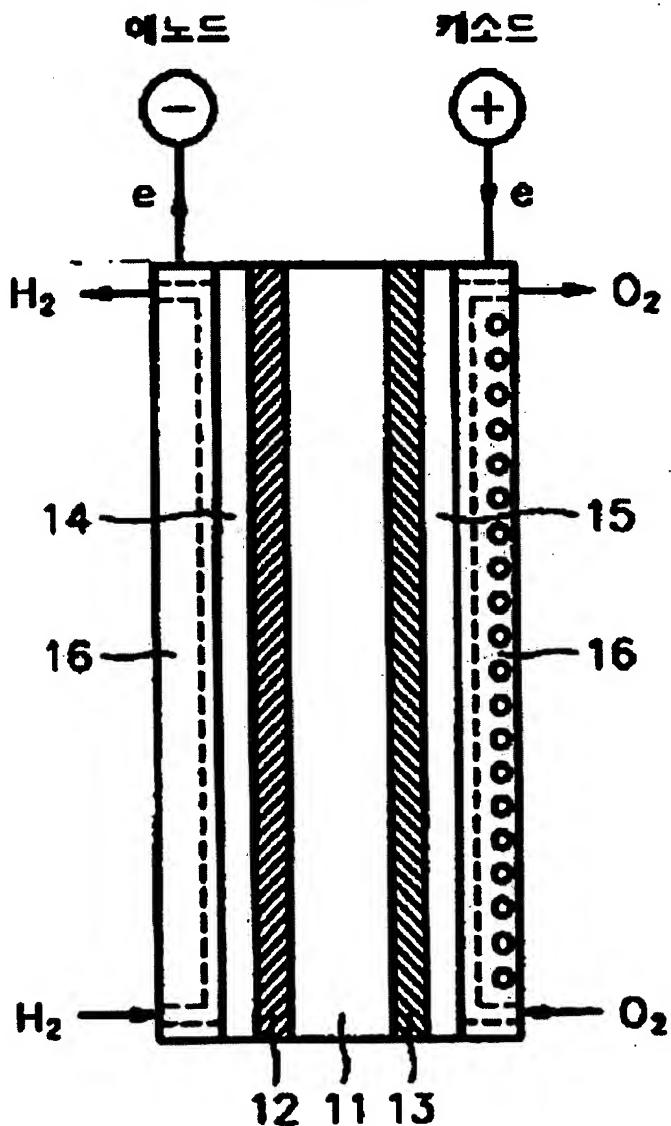
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 가교성 모노머를 이용하여 부분적으로 가교결합되는 것을 특징으로 하는 공중합체, 이를 포함하는 이온 전도성 고분자 및 이를 구비한 연료전지.

상구면 8.

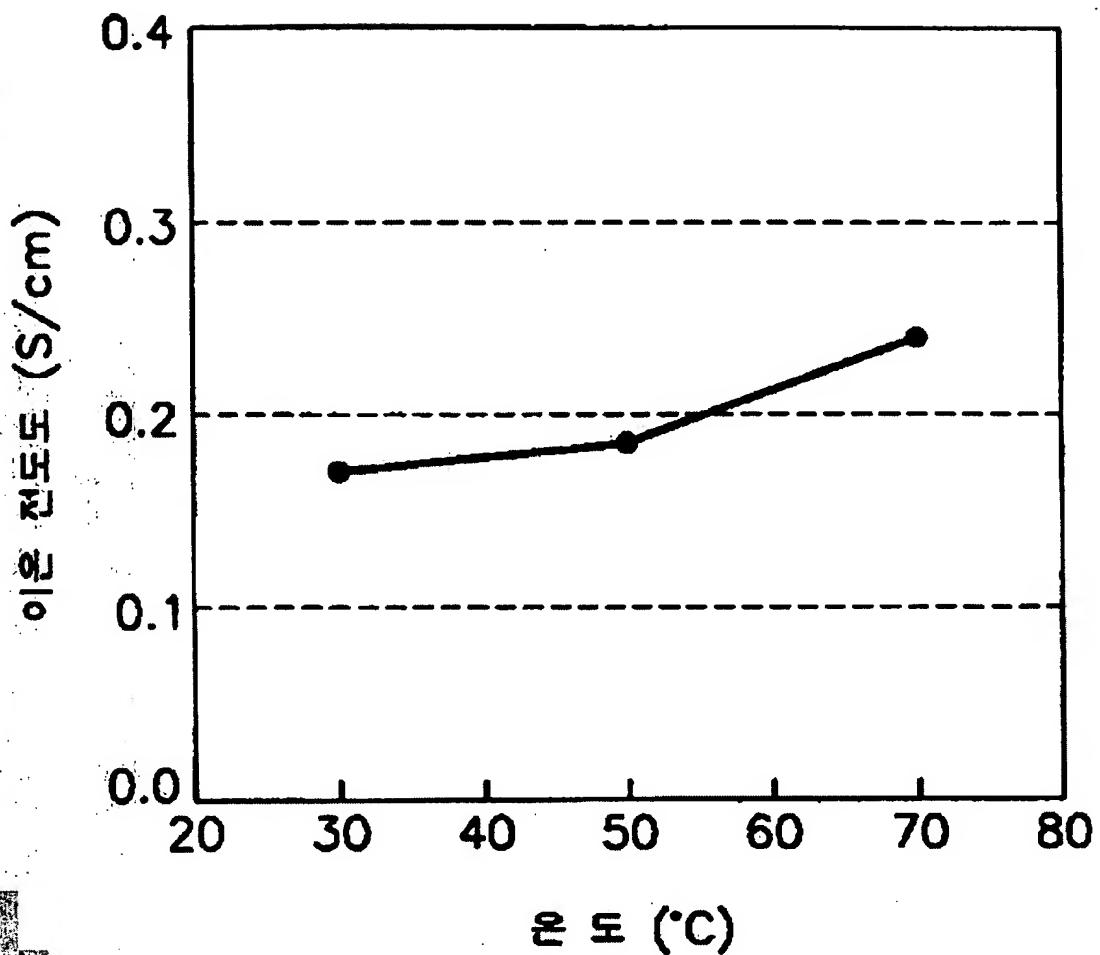
제7항에 있어서, 상기 가교성 모노머가,

비닐렌, 디알릴에테르, 트리알릴에테르, 디글리시딜에테르 및 에틸렌글리콜 디에타크릴레이트로 이루어진 군으로 이루어져 있거나, 하나인 것을 특징으로 하는 공중합체, 이를 포함하는 이온전도성 고분자 및 이를 구비한 연료전지.

도면 1



도면 2



도면 3

